



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類6 H01L 31/10, 33/00</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO99/10935</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月4日 (04.03.99)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02993</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月27日 (27.08.97)</p> <p>(71) 出願人 ; および (72) 発明者 中田 仗祐 (NAKATA, Josuke) [JP/JP] 〒610-01 京都府城陽市久世上大谷112番地の17 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡村 俊雄 (OKAMURA, Toshio) 〒530 大阪府大阪市北区西天満4丁目5番5号 岡村特許事務所 Osaka, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, NL).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54) Title: SPHERIC SEMICONDUCTOR DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND SPHERIC SEMICONDUCTOR DEVICE MATERIAL</p> <p>(54) 発明の名称 球状半導体デバイスとその製造方法と球状半導体デバイス素材</p> <p>(57) Abstract A small-diameter spheric solar battery cell SS (spheric semiconductor device) provided with a spheric core material (1), a reflecting film (2) formed on the surface of the material (1), a semiconductor thin film layer (a p-type polycrystalline silicon thin film (4a) and n⁺ diffusion layer (7)) formed in a spheric state on the surface of the film (2), an n⁺-p junction (8) formed in the semiconductor thin film layer, a passivation film (9), a surface protective film (10) made of a titanium oxide, and a pair of electrodes (11a and 11b) connected to both poles of the junction (8) and a method for manufacturing the cell SS. In addition to the cell SS, a spheric crystal manufacturing device, two kinds of spheric solar battery cells, two kinds of spheric photocatalyst elements, a spheric light emitting element which emits blue visible light, and two kinds of spheric semiconductor device materials are also disclosed.</p> <div data-bbox="698 1239 1412 1785"> </div> | | |

(57)要約

球状の芯材 1 と、芯材 1 の表面に形成された反射膜 2 と、反射膜 2 の表面にほぼ球面状に形成された半導体薄膜層（p 型多結晶シリコン薄膜 4 a、 n^- 拡散層 7）と、半導体薄膜層に形成された n^- p 接合 8 と、パッシベーション膜 9 と、酸化チタン製の表面保護膜 10 と、 n^- p 接合 8 の両極に接続された 1 対の電極 11 a、11 b とを備えた小径の球状太陽電池セル S S（球状半導体デバイス）とその製造方法が開示されている。この球状太陽電池セル S S の他に、球状結晶製造装置、2 種類の球状太陽電池セル、2 種類の球状光触媒素子、青色の可視光を発する球状発光素子、2 種類の球状半導体デバイス素材も開示されている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SI | スロヴェニア |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LR | リベリア | SK | スロヴァキア |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AZ | アゼルバイジャン | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサウ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| BR | ブラジル | HR | クロアチア | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CF | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CG | コンゴ | IL | イスラエル | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CH | スイス | IN | インド | NL | オランダ | YU | ユーゴスラビア |
| CI | コートジボアール | IS | アイスランド | NO | ノルウェー | ZW | ジンバブエ |
| CM | カメルーン | IT | イタリア | NZ | ニュージーランド | | |
| CN | 中国 | JP | 日本 | PL | ポーランド | | |
| CU | キューバ | KE | ケニア | PT | ポルトガル | | |
| CY | キプロス | KG | キルギスタン | RO | ルーマニア | | |
| CZ | チェコ | KP | 北朝鮮 | RU | ロシア | | |
| DE | ドイツ | KR | 韓国 | SD | スーダン | | |
| DK | デンマーク | KZ | カザフスタン | SE | スウェーデン | | |
| EE | エストニア | LC | セントルシア | SG | シンガポール | | |
| ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | | | | |

明 細 書

球状半導体デバイスとその製造方法と球状半導体デバイス素材

5 技術分野

この発明は、マイクロ太陽電池等の受光素子、発光素子または光触媒素子として種々の用途に適用可能な球状半導体デバイスであって、半導体、絶縁体または金属製の小球状の芯材の表面に半導体薄膜層と少なくとも1対の電極を形成した球状半導体デバイスとその製造方法、および球状半導体デバイス素材に関するも

10 のである。

背景技術

太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する半導体を利用した種々の太陽電池が普及している。これらの太陽電池では半導体基板が平面状であり、受光面とその内部に形成されたpn接合も概ね平面の形を成している。基板側に機械的支
15 持を兼ね電極が設けられているため、受光面は表面に限られ裏面側からの光を光電変換することが出来ない。また、光の入射角が大きくなると反射光が増えて光電変換効率が低下する。

一方、太陽光等の光を受光して光起電力を発生し、その光起電力により電気化学反応を引き起こす半導体光触媒として、酸化チタン (TiO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 等の金属酸化物半導体が実用に供されている。金属酸化物半導体の粉末に白金等の金属を担持した光触媒、チタン板の片面に酸化チタンの薄膜を形成した電極も研究されている。酸化チタン等の金属酸化物半導体は、エネルギーバンドギャップが大きいため、水の電気分解が可能で、電解液中で溶解しないという特長がある。しかし、酸化チタンは、約410nmより長
20 い波長の光スペクトルに対して光触媒として機能しないので、太陽光に対しては光電変換効率が低い。

他方、米国特許第4,021,323号公報には、ショットタワーの上端に装備した小さなノズルからシリコンの融液を少量ずつ噴射し、ショットタワーから自由落下させてシリコンの球状結晶を製作する技術が開示されている。しかし、この技術では、ノズルからシリコンの融液に不純物が溶け込む可能性がある。そして、シ

シリコンの融液の凝固の際に体積膨張を伴うため、また、表面側から凝固が開始するため、最後に凝固する部分が球状結晶の表面に突出して突起部が形成されることから、真球状の球状結晶を製作することができない。これに対して、NASAのドロップチューブ式実験装置は、電磁浮遊加熱装置を備えているため、材料を

5 浮遊状態に保持したまま溶融して自由落下させることができる。

前記米国特許公報には、シリコンの球状結晶に光電変換できるpn接合を形成し、これら複数の球状結晶（マイクロ光電池）を多数個並置して共通の金属電極膜に接続した太陽電池アレイが開示されており、また、前記太陽電池アレイを電解液中に浸漬し、太陽光を光電変換した光起電力で沃化水素酸や臭化水素酸の溶

10 液を電気分解するようにした光化学エネルギー変換装置が開示されている。

しかし、各球状結晶の電極は共通の金属電極膜に固着されているため、表面側からの入射光しか受光できない。多数のマイクロ光電池が金属電極膜を共有するため、個々のマイクロ光電池を独立した太陽電池素子として利用できない。そのため、多数のマイクロ光電池を電解液中に分散配置したり、設置場所を適宜変更

15 したり、回収して再使用したり或いは洗浄したりすることができず、半導体光触媒としての利用上の制約が大きい。しかも、この米国特許公報には、マイクロ光電池の電極に光触媒機能のある半導体を利用する技術、反応活性や反応選択性を考慮して選択した光触媒機能のある半導体を利用する技術については開示されていない。前記米国特許公報の技術では、各球状結晶の表面に1対の電極を形成し

20 ていないため、pn接合を有する1又は複数の球状半導体素子（受光機能又は発光機能のある球状半導体素子）を独立のセルまたはエレメントとして組み込んだ半導体デバイスを構成することが難しく、複数の球状半導体素子の電氣的な接続形態を自由に設定できないため汎用性と実用性に欠ける。

そこで、本願の発明者は、先の国際特許出願（PCT/JP96/02948）において、受光素子（光電変換素子）や発光素子（電光変換素子）や光触媒素子として種々の用途に適用できる新規な球状半導体デバイスを提案した。この球状半導体デバイスは、基本的に半導体の球状結晶の表面にpn接合（又は、MIS構造、ショットキー障壁）と1対の電極を形成した構造であり、光触媒素子としてのデバイスでは一方の電極側に光触媒機能のある酸化物半導体の電極被膜が形成される。前記国際特許出願には、その球状半導体デバイスを単独で用いたデバイス

、複数の球状半導体デバイスを直列接続したデバイス、多数の球状半導体デバイスをマトリックス状に配置したデバイス、多数の球状半導体デバイスを電解液中に分散状に配置した電気分解用デバイス等を提案した。

本発明は、前記国際特許出願において提案した球状半導体デバイスを改良した

5 球状半導体デバイスとその製造方法を提案するものである。

本発明の目的は、基本的に、受光素子、発光素子または光触媒素子として種々の用途に適用できる新規な構造の球状半導体デバイスとその製造方法、および球状半導体デバイス素材を提供することである。本発明の他の目的は、高性能で耐久性に優れる太陽電池を作るのに適した球状半導体デバイスを提供することである。

10 る。本発明の他の目的は、前記デバイスを少量の半導体材料で製造可能にすることである。本発明の他の目的は、前記デバイスの表面の機械的強度、化学的安定性を高め、表面が汚れにくくすることである。本発明の他の目的は、前記デバイスにおける光起電力、光電変換効率、汎用性、実用性等を高めることである。

15 発明の開示

本発明に係る球状半導体デバイスは、球状の芯材と、この芯材の表面上又はその外側近傍部にほぼ球面状に形成された半導体薄膜層と、この半導体薄膜層に形成された少なくとも1つのp n接合と、このp n接合の両極に接続された1対の電極とを備えたことを特徴とするものである。

20 前記芯材は、シリコン等の半導体材料、絶縁材料または金属材料で構成される。芯材に適用する半導体材料は、半導体薄膜層を構成する半導体よりも低品位の半導体でもよく、金属級シリコンでもよい。芯材に適用する金属材料は、半導体薄膜層の熱膨張係数と近似した熱膨張係数を持つ金属材料が望ましい。芯材に適用する絶縁材料は、半導体薄膜層の熱膨張係数と近似した熱膨張係数を持つ絶縁材料（好ましくは透明な）が望ましい。このように、芯材を高品位の半導体材料で構成する必要がないので、高品位の半導体材料の使用量が少なくなり、材料コストを著しく低減できるし、製造する上でも有利である。

前記半導体薄膜層は、Si又はSiGeの混晶半導体、GaAsやInP等のIII-V族化合物半導体、又はCuInSe₂等のカルコパライト系半導体で構成してもよい。前記p n接合が入射する外来光を吸収して光起電力を発生する光

電変換機能を有する場合には、太陽電池セル又は受光素子としての半導体デバイスになるし、また、前記pn接合が外部から1対の電極を介して供給される電流を光に変換して外部へ放射する電光変換機能を有する場合には、発光素子としての半導体デバイスになる。

- 5 この球状半導体デバイスは、単独で受光素子や発光素子となり、複数の球状半導体デバイスを直列接続すればアレイ状の受光デバイスや発光デバイスとなり、多数の球状半導体デバイスをマトリックス状に配置すればシート状の受光デバイスや発光デバイスとなる。例えば、多数の赤色光発光素子と緑色光発光素子と青色光発光素子をマトリックス状に配置したシート状の発光デバイスを用いて、カラーディスプレイを構成することもできる。

10 この球状半導体デバイスでは、1対の電極を除いて、球面の全方向からの光を受光したり、球面の全方向へ光を放射する。太陽電池シートとして適用する場合、太陽光の入射方向が変化しても反射率が増加しないので光電変換効率が高くなる。この太陽電池シートでは一部の光が透過するため窓ガラスとしても兼用できる。

- 15 一方、一方の電極の表面を少なくとも覆う光触媒機能のある被膜（例えば、酸化タチンの被膜）を形成した光電変換機能のある球状半導体デバイスは粒状の光触媒素子となり、この光触媒素子は光エネルギーにより種々の電解液を電気分解するのに適用できる。その場合、多数の光触媒素子を電解液層の底部に分散状に配置して光を照射すればよい。但し、電解電圧に応じて、複数個ずつの光触媒素子を直列接続状態にして必要な光起電力を発生させることができる。

以上の球状半導体デバイスの性能向上の為に以下の構成を付加してもよい。

- 20 前記受光素子としての球状半導体デバイスにおいては、光起電力を発生する半導体薄膜層の内面と外面の少なくとも一方にキャリアを閉じ込めるパッシベーション膜を形成し、光起電力を高めるように構成してもよい。前記半導体薄膜層よりも内側において芯材の表面上又はその外側近傍部に位置する微小な凹凸のある反射面であって、半導体薄膜層を透過した透過光または半導体薄膜層で発生した放射光を反射する反射面を形成し、受光効率や発光効率を高めるように構成してもよい。前記1対の電極の表面を除いて、最も外側の外表面に透明な絶縁膜を形成してもよく、その透明な絶縁膜が外来光の反射を防止する反射防止膜を兼ねる

ように構成してもよい。前記絶縁膜兼反射防止膜として、光触媒機能のある酸化チタンの膜を形成する場合には、球状半導体デバイスの外表面の機械的強度、化学的安定性が高まるだけでなく、汚れにくくなる。即ち、球状半導体デバイスの外表面に付着する物質が、酸化チタンの光触媒作用で電気分解されてしまうので

5 汚れにくくなり、外表面の汚れによる球状半導体デバイスの性能低下が殆ど生じなくなる。

本発明に係る球状半導体デバイスの製造方法は、球状の半導体デバイスを製造する方法において、半導体材料、絶縁材料、金属材料のうちの何れか1つの材料からなる芯材素材を用いて球状の芯材を作る第1工程と、前記芯材の表面上又は

10 その外側近傍部にほぼ球面状の半導体薄膜層を形成する第2工程と、前記半導体薄膜層に少なくとも1つのp n接合を形成する第3工程と、前記p n接合の両極に接続された1対の電極を形成する第4工程とを備えたことを特徴とするものである。

ここで、前記第1工程において、芯材素材を浮遊手段により浮遊させた状態で

15 加熱熔融し、その融液を落下チューブ内を落下させながら凝固させて球状の芯材を作ることが望ましい。その場合、不純物の混入を防止でき、重力の影響を受けずに表面張力の作用で真球状の形状を保持したまま凝固させて真球状の芯材を作ることができる。但し、芯材素材を機械的、化学的、電気化学的手段により研磨やエッチングにより球状の芯材にしてもよい。

20 その後芯材の表面側に半導体薄膜層、p n接合、1対の電極等を形成することで、真球状の球状半導体デバイスを作ることができる。芯材が真球状であれば半導体薄膜層に球対称性を付与し、半導体薄膜層とp n接合の性能を高めることができる。

ここで、第2工程における半導体薄膜の形成のための処理の少なくとも一部を

25 、電磁式又は静電式浮遊手段により芯材を含む処理対称物を浮遊させた状態で行うことが望ましく、その場合には均一な半導体薄膜を形成することができる。

第2工程の後且つ第3工程の前に、芯材と半導体薄膜層とを含む小球体を、電磁浮遊加熱手段により加熱熔融し、その融液を落下チューブ内を落下させながら凝固させる再加熱落下工程を行ってもよく、その場合には半導体薄膜層を単結晶または多結晶に結晶化させることができる。そして、第1工程において半導体や

サファイアなどの単結晶からなる芯材素材を用い、前記再加熱落下工程において芯材を結晶成長のシードとして半導体薄膜層を単結晶化することもできる。

- 第2工程の後且つ第3工程の前に、半導体薄膜層の表面に無機耐熱絶縁被膜を形成する被膜形成工程と、次に芯材と半導体薄膜層とを含む小球体を、電磁浮遊
- 5 加熱手段により加熱溶融し、その融液を落下チューブ内を落下させながら凝固させる再加熱落下工程を行ってもよい。その場合には、無機耐熱絶縁被膜で覆われた状態の半導体薄膜層が加熱溶融されて凝固するため、半導体薄膜層への不純物の混入と半導体薄膜層の偏肉化を防ぐことができる。

- 第3工程の後且つ第4工程の前に、球状半導体デバイスの最も外側の外表面に
- 10 位置するように酸化チタンの絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程を行ってもよく、その場合には、球状半導体デバイスの最も外側の外表面に機械的強度と化学的安定性に優れ、光触媒機能のある酸化チタンの絶縁膜を形成することができる。

- また、半導体薄膜形成以降のpn接合形成、電極形成、表面保護膜形成等の処理の全部又は一部を、電磁式又は静電式浮遊手段により処理対象物を浮遊させた
- 15 状態で行うことも有り得る。

- 本発明に係る球状半導体デバイス素材は、球状の芯材と、この芯材の表面上又はその外側近傍部にほぼ球面状に形成された半導体薄膜層とを備えたものであり、この球状半導体デバイス素材は種々の球状半導体デバイスの素材として適用されるものである。前記芯材は、半導体薄膜層を構成する半導体と異なる特性の半
- 20 導体材料（同種の金属級半導体、より低品位の半導体、異種の半導体など）、透明な絶縁材料、金属材料のうちの何れかの材料で構成することが望ましい。

図面の簡単な説明

- 図1～図13は本発明の実施形態1に関する図であり、図1は真球状の芯材に
- 25 反射膜を形成した球状体の断面図であり、図2は図1の球状体の反射膜に開口を形成した球状体の断面図であり、図3は図2の球状体の表面にp形多結晶シリコン薄膜を形成した球状体の断面図であり、図4は図3の球状体の表面にシリコン酸化膜を形成した球状体の断面図であり、図5は図4の球状体のp形多結晶シリコン薄膜をp形再結晶シリコン層に変換した球状体の断面図であり、図6は図5の球状体から作った球状体の一部をマスクしてn⁺拡散層を形成した球状体の断

面図であり、図 7 は図 6 の球状体の表面にパッシベーション層を形成した球状体の断面図であり、図 8 は図 7 の球状体の表面に表面保護膜を形成した球状体の断面図であり、図 9 は図 8 の球状体に電極形成用開口を形成した球状体の断面図であり、図 10 は球状太陽電池セルの断面図であり、図 11 は図 10 の球状太陽電池セルの部分拡大断面図であり、図 12 は球状結晶製造装置の構成図であり、図 13 の (a) は融解直後の融液の温度分布図、(b) は落下開始直後の融液の温度分布図、(c) は赤外線ヒータで加熱した直後の融液の温度分布図、(d) は凝固開始直前の融液の温度分布図である。図 14 は実施形態 2 に係る球状太陽電池セルの断面図であり、図 15 は実施形態 3 に係る球状太陽電池セルの断面図であり、図 16 は実施形態 4 に係る球状光触媒素子の断面図であり、図 17 は実施形態 5 に係る球状光触媒素子の断面図であり、図 18 は実施形態 6 に係る球状発光ダイオードセルの断面図であり、図 19 は図 18 の球状発光ダイオードセルを組み込んだ発光デバイスの断面図であり、図 20 は実施形態 7 に係る球状半導体デバイス素材の断面図であり、図 21 は実施形態 8 に係る球状半導体デバイス素材の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照して説明する。

実施形態 1 (図 1 ～図 13 参照)

図 1 ～図 10 を参照して、球状半導体デバイスとしての球状太陽電池セル S S を製造する方法と球状太陽電池セル S S の構造について説明する。

図 1 に示すように、最初の第 1 の工程において、金属級シリコンからなる真球状の芯材 1 とその表面の反射膜 2 を形成する。前記芯材 1 の芯材素材としては化学精製により高純度化した半導体級シリコンよりも格段に安価に少ないエネルギーで製造できる金属級シリコン (純度 99 % 程度の多結晶シリコン) を用いる。

芯材 1 の直径は、球状太陽電池セル S S の用途に応じて適宜選択できるが、本実施例の芯材 1 の直径は約 2.5 mm である。但し、この直径に限定されず、より大きな直径でもよく、あるいはより小さな直径にしてもよい。この真球状の芯材 1 を製作する際に、小さな粒状の芯材素材を、浮遊状態で溶融し、真空中の自由落下による微小重力状態で凝固させれば、容器から不純物が混入せず、簡単に

真球状の結晶状の芯材 1 を作ることができる。例えば、金属級シリコンの粒状の芯材素材を真空にした落下チューブの上部において、高周波電磁浮遊加熱装置で浮遊状態のまま加熱してシリコン液滴に融解し、浮力を解除して落下チューブ内を自由落下させながら微小重力下に表面張力の作用で真球状のシリコン液滴を凝固させて製作する。この場合、芯材素材の不純物の一部が真空中で蒸発してシリコンの純度が高まるうえ、機械的に球状に研磨して製作する場合よりも材料ロスも少なくなる。前記高周波電磁浮遊加熱装置と落下チューブを備えた球状結晶製造装置の一例については、図 1 2、図 1 3 に基づいて後述する。

この凝固した金属級シリコンの芯材 1 においては、その表面に偏析効果により不純物が集まっているので、水酸化カリウム (KOH) の水溶液で芯材 1 の表面を $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度エッチングして不純物を除去する。更に、反応性イオン・エッチングにより芯材 1 の表面に $1 \mu\text{m}$ 程度の高低差のある微小な凹凸を形成し、その凹凸の表面に反射膜 2 を形成して、その反射膜 2 の表面に微小な凹凸のある反射面 2 a (図 1 1 参照) を形成する。図 1 に示す芯材 1 と反射膜 2 には前記の微小な凹凸を図示できないので図示省略してある。この反射膜 2 は 2 つの被膜からなり、この反射膜 2 を形成する場合、芯材 1 の表面に厚さ $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜 (SiO_2) を形成し、次にそのシリコン酸化膜の表面に厚さ $0.25 \sim 0.35 \mu\text{m}$ のシリコン窒化膜 (Si_3N_4) を形成する。これらの被膜は公知の種々の方法で形成できるが、例えば減圧 CVD 法により形成することができる。この 2 重の絶縁被膜からなる反射膜 2 は、入射光を反射散乱させるほか、芯材 1 に含まれる不純物が、この反射膜 2 上に形成される高純度シリコンからなる半導体薄膜層へ拡散などにより混入するのを阻止する。反射膜 2 の表面の微小な凹凸のある反射面 2 a は入射光を反射散乱させる為のものである。

次に図 2 に示すように、第 2 の工程において、反射膜 2 のうちの芯材 1 の中心を挟んで対称な 2 つの位置に直径 $100 \mu\text{m}$ 程度の開口部 3 a, 3 b をエッチングにより形成し、芯材 1 の一部を露出させる。

次に図 3 に示すように、第 3 の工程において、芯材 1 と反射膜 2 とからなる球状体の全表面に厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度の p 型多結晶シリコン薄膜 4 を形成し、発電層となる高純度なシリコン薄膜 4 を形成する。この成膜方法として、公知の技法のうちの例えば減圧 CVD 法を適用でき、モノシラン (SiH_4) を熱分解してシリコン薄膜

4を形成することができる。

次に図4に示すように、第4の工程において、p型多結晶シリコン薄膜4の全表面に例えば減圧CVD法で厚さ0.5 μm 程度のシリコン酸化膜5 (SiO_2 膜)を形成し、p型多結晶シリコン薄膜4の全表面をキャップする。

- 5 次に図5に示すように、第5の工程において、p型多結晶シリコン薄膜4を結晶粒径がより大きい多結晶ないし単結晶に改質するため、p型多結晶シリコン薄膜4を加熱溶融し、芯材1をシード(種)にして再結晶化して多結晶又は単結晶のp型再結晶シリコン層4aにする。

- その再結晶化の方法として、真球状の芯材1を作る時に用いたのと同様の球状
10 結晶製造装置で、球状体(試料)を真空中で浮遊しながらp型多結晶シリコン薄膜4を急速加熱し、表面側のp型多結晶シリコン薄膜4をフラッシュ溶融し、その融液を再結晶させる方法を採用することが望ましい。この方法において、反射膜2は絶縁膜として機能し、高周波誘導電流がp型多結晶シリコン薄膜4に流れやすくし、このシリコン薄膜4を急速に溶融する。溶融した多結晶シリコン薄膜
15 4の凝固は熱伝導率が低い反射膜2の表面よりも、熱の流れが良く温度低下が速い芯材1と接した開口部3a、3bから開始する。その際、開口部3a、3bのシリコンの芯材1は、結晶成長のシードの役割を果たし、粒径の大きな多結晶又は単結晶のp型再結晶シリコン層4aが球面に沿って全ての方向に成長する。キャップとしてのシリコン酸化膜5は、p型再結晶シリコン層4aの偏肉化を防ぐ
20 とともに外部との反応やドーピングした不純物が外部へ蒸発するのを防止する役割を果たす。

- 次に、第6の工程において、球状体の表面のシリコン酸化膜5をエッチングで除去した後、公知の熱酸化法あるいは減圧CVD法により、厚さ0.5 μm 程度のシリコン酸化膜6 (SiO_2 膜)を再び形成する。p型再結晶シリコン層4aの所定
25 の表面部分に光起電力発生に必要なpn接合を形成するため、図6に示すように、このシリコン酸化膜6の一部からなる直径500 μm 程度の拡散マスク6aを残して、シリコン酸化膜6の大部分をエッチングして除去する。

次に、第7の工程において、熱拡散法により、拡散マスク6aでマスクングされた部分を除いて、p型再結晶シリコン層4aにn形不純物としてリン(P)を拡散させる。このリンの拡散によって図6に示すように拡散マスク6aで覆われ

た部分を除き、p型再結晶シリコン層4aに深さ0.3～0.5 μm の n^+ 拡散層7を形成し、p型再結晶シリコン層4aとの界面に光起電力発生に必要なほぼ球面状の n^+ -p接合8を形成する。

次に、第8の工程において、リン拡散の際に付随的に生じたシリコン酸化膜（ SiO_2 ）と拡散マスク6aとをエッチングで完全に除去し、図7に示すように球体の全表面に、厚さ0.2 μm 程度のシリコン酸化膜（ SiO_2 ）からなるパッシベーション膜9を公知の減圧CVD法により形成する。このパッシベーション膜9は公知のように光励起された少数のキャリアがシリコンとの界面において再結合し消滅する速度を下げ、光電変換に寄与する割合を向上させる為のものである。

次に、図8に示すように、第9の工程において、パッシベーション膜9の表面に、このパッシベーション膜9と共に外来光に対する反射防止の機能を有しかつ耐蝕性に優れかつ硬度が高く傷がつきにくい透明な表面保護膜10を被覆する。この表面保護膜10としては酸化チタン（ TiO_2 ）の被膜が望ましい。この表面保護膜10の厚さは、表面保護の為に望ましくは1～2 μm の範囲とし、光電変換の対象になる波長に対して反射防止効果をもつ厚さにする。

酸化チタン（ TiO_2 ）は周知のように光触媒機能を有し、波長が約420 nm以下の短波長の光を吸収すると、光起電力によって表面に接触しているガスや液体を電気分解するので、表面が曇ったり汚れたりしにくくなるので、球状太陽電池セルSSの受光面には好適である。酸化チタンの表面保護膜10を形成する方法として、例えば、公知のゾル状態の酸化チタンをスプレーあるいはディップ法で被着し800～1000°Cで焼き付けて成膜することができる。

次に、図9に示すように、第10の工程において、部分サンドブラスト法あるいは反応性イオン・エッチング法により、表面保護膜10とパッシベーション膜9を貫通する直径300 μm 程度の1対の開口部11a、11bを開口部3a、3bと中心を合わせて形成する。

次に、図10に示すように、第11の工程において、開口部11a、11bにおいて露出したp型再結晶シリコン層4aと n^+ 拡散層7の表面に接し、外部に電流を流すことのできる正電極12aと負電極12bを設ける。両電極12a、12bの形成方法として、例えば厚さ50nmのパラジウム膜と3 μm のニッケル膜で構成する金属を無電解メッキし、400°C程度で熱処理してオーミック接触さ

せて形成する。こうして、球状太陽電池セルS Sを製作することができる。

次に、以上の球状太陽電池セルS Sの作用、効果について説明する。

図11は、図10に示す球状太陽電池セルS Sの一部を拡大して図示したものである。球状太陽電池セルS Sは光起電力を発生するp n接合8（前記実施例ではn⁻ p接合8）が球面の大部分を占めるように形成されているため、球表面に直接到達する光や反射光や散乱光の大部分の光を吸収し電気に変換する。

図11に示すように、太陽光が球状太陽電池セルS Sの表面に入射すると、波長が約420 nm以下の光（波長 λ_1 ）は、表面保護膜10であるTiO₂膜で吸収され、TiO₂膜内では電子と正孔が励起される。表面では励起正孔の働きによって有機物、水または電解液、ガス等が酸化され分解されるので、汚れが少なく曇りにくい表面状態を作る。波長が長い約420 nm以上の光（波長 $\lambda_2 \sim \lambda_6$ ）は表面保護膜10とパッシベーション膜9を透過する。波長の短い光（波長 λ_2 ）はn⁻ 拡散層7からp型再結晶シリコン層4aの間で吸収される。吸収されずに残った長い波長の光（波長 $\lambda_3 \sim \lambda_6$ ）は図示のように反射膜2の反射面2aで反射散乱し、p型再結晶シリコン層4aに戻って吸収される。波長が長くても内側と外側の絶縁膜（2、9と10）間で反射を繰り返す間にシリコンが吸収できる大部分の光がシリコン半導体薄膜内で吸収される。その結果、n⁻ p接合8によって電子と正孔対が発生し、n⁻ p接合8の電界によって電子は負電極12b、正孔は正電極12aに流れ、その内部電界に応じた光起電力が両電極12a、12bに現れる。そして、両電極12a、12bに接続された外部回路には、吸収したフォトン束密度に比例した電流が流れるようになる。

このように発電層となる薄膜シリコンからなる半導体薄膜層（4a、7）を、シリコンよりも低屈折率で凹凸面を持った二重の絶縁膜からなる反射膜2と外側の絶縁膜であるパッシベーション膜9と表面保護膜10でサンドウィッチした構造であるので、外部から入射した光を両絶縁膜（2、9と10）間に閉じ込めることができるので、純度の高い厚いシリコン層を用いる必要がない。さらに発電層を薄膜化しパッシベーション膜9と反射膜2でシリコン表面と界面における再結合速度を減らす構造にしたことより、光によって発生したキャリアは半導体薄膜層内に閉じ込められ開放電圧の向上に寄与する。

また、球状の金属級シリコンの一部をシードとして多結晶シリコン薄膜4を溶

融再結晶化法で再結晶化し、結晶粒径の肥大化を行いキャリア再結合中心となる粒界を減らし少数キャリアのライフタイムを長くした。これと上述のキャリアと光の閉じ込め効果とが相俟って太陽電池セルＳＳの開放電圧や短絡電流、したがって、光電変換効率を高める働きをする。

- 5 芯材１に電気伝導率と熱伝導が良い金属級シリコンを活用したので発電層に流れる内部電流に対する抵抗損失が少なく温度上昇も少なく抑えられる。更に発電層シリコンとの熱膨張係数差がなく熱歪みによる光電特性への悪影響が少なく、球状であるために機械的強度においても平面形状の太陽電池セルより優れる。

- この球状太陽電池セルＳＳにおいては、球状に形成されているため、光の指向
10 性が殆どなく受光範囲は広く、周囲からの直接到達光、反射光、散乱光の吸収において従来の平面状の太陽電池よりも光の利用度が改善され、しかも多数の球状太陽電池セルＳＳを高密度に集合したシート状またはパネル状の太陽電池を容易に組み立てることもできる。また、表面に被覆する表面保護膜１０としてのチタン酸化膜（ TiO_2 ）は反射防止膜として機能するだけでなく光触媒機能を有し、保
15 護膜としては硬度が高いので傷に強く、耐蝕性にも優れ、球状太陽電池セルＳＳをそのまま接続して裸のままで太陽光を受光する太陽電池電源や電解液に浸漬し太陽光による電気分解を行う用途にも利用できる。

- 本発明の球状太陽電池セルＳＳでは、原材料が豊富で安価に得られる金属級シリコンを芯材１に利用し、この表面に高純度のモノシラン（ SiH_4 ）を用いた高品質
20 の薄膜シリコン結晶層を成長させ、光起電力を発生するｐｎ接合を形成した。シリコン原料のコストを低減できるばかりでなく、高純度の多結晶や単結晶を用いる必要がないのでその製造に要する電力使用量が格段に少なくなり、太陽電池としてのエネルギーペイバックタイムを顕著に短くすることができる。

- 本発明の球状太陽電池セルＳＳは、芯材１がなく全体を高品位のシリコン半導
25 体で構成した太陽電池セルと比較すると、芯材１を低純度の金属級シリコンで構成し、発電層を薄膜高純度シリコンで構成したことにより、単位受光面積に対する高純度シリコンの使用量が少なく原材料コストが少なくてすむ。特に利用上、球状太陽電池セルＳＳの直径を大きくすることが望ましい場合には、この構成は大いに長所を発揮する。

この球状太陽電池セルＳＳにおいて、必要に応じて両電極１２ａ、１２ｂ上に

はんだメッキを施し、複数の球状太陽電池セルSS同士を直列接続できるようにしたり、光電解に利用するため、電極反応の目的に応じて反応生成物選択性をもつ適当な電極材をそれぞれ正電極12a、負電極12bの表面に被覆して使用することもできる。例えば、銅を主体に金属酸化物で修飾した負電極を用いることにより、水電解において発生した H^+ が同じ電解槽に供給した CO_2 と同電極界面において電気化学的に反応して CH_4 を選択的に生成するように構成することができる。

なお、複数の太陽電池セルSSを直列配置し、電極を直接接合してアレイ状の太陽電池に構成したり、複数のアレイ状の太陽電池を複数並設して（つまり、多数の太陽電池セルSSをマトリックス状に配置する）シート状の太陽電池に構成したりすることができ、太陽電池セルSSを高密度に配置し光空間の利用度が高い太陽電池を簡単に組み立てることができる。

前記第5の工程において説明したように、球状体を電磁力で浮遊させ、高周波誘導電流で加熱し、落下中に冷却させてp形多結晶シリコン薄膜をp型再結晶シリコン層4aに再結晶化する方法は、特に球状結晶の製造プロセスにおいて多くの利点がある。試料を融かす時に容器が不要であり、球表面に均一な結晶層を成長する上で極めて好都合である。さらに、この方法は、球状の半導体デバイスの製造の際、不純物の拡散やCVDのようにガスを流して成膜したり、エッチングしたりするプロセスにおいて支持物との接触がないので、球状体の表面に均一な膜やpn接合を形成したり、膜を除去したりするのに適用出来る。

また、浮遊状態で扱うので容器を用いることなく高温まで加熱でき、容器等による球状結晶内部に熱応力、熱歪みの発生がなく、有害不純物の侵入も生じない。また、高周波誘導電流で加熱する必要がある場合でも球状体を電磁力あるいは静電力で浮遊したままで、金属や絶縁物をスパッターしたり蒸着したり、エッチングしたりすることができ、球状半導体デバイス製造プロセスでは、極めて有利である。

次に、前記球状太陽電池セルSSを部分的に変更する例について説明する。

上記実施例では芯材1の材料として金属級シリコンを用いたが、集積回路等に用いるシリコン半導体よりも低品位の太陽電池級の安価な多結晶あるいは単結晶シリコンで芯材1を構成し、発電層のシリコンの結晶性やキャリアライフタイム

を更に改善してより優れた光電変換効率をもつ太陽電池セルを実現することも可能である。また、芯材1のシリコンをそのままにして上記発電層シリコン(4a, 7)の代わりに例えば Ge-Si、GaAsあるは InP等の混晶半導体の薄膜を用いて球状太陽電池セルの光電変換特性を改善することも出来る。

- 5 さらに、球状のシリコンの芯材1の代わりにゲルマウムの芯材を用い、発電層シリコンの代わりに GaAs あるは InPの薄膜を用いた球状太陽電池セルに構成することができる。さらに、球状の芯材1と同じ半導体またはその成分を含む混晶半導体で発電層を形成しても良い。その際、芯材1には低品位で安価な半導体を用いることが望ましい。何れにしても、薄膜化した発電層と光とキャリアの閉じ込め構造を実現することにより、コスト低減と光電変換効率維持または向上の両方に効果をもたらす。また、サファイア(α - Al_2O_3)やマグネシア・スピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)からなる芯材を適用する場合には、その芯材が半導体薄膜形成時や熔融再結晶化の際に、結晶成長の種又は核となるので好適であり、SOI (Semiconductor On Insulator) 構造の集積回路にも利用することができる。
- 10 次に、前記真球状のシリコンの芯材1の製造や発電層の形成に用いる為の球状結晶製造装置101について説明する。尚、以下の説明では、金属級シリコンからなる真球状の芯材1を製造する場合を例として説明する。

- 図12に示すように、球状結晶製造装置101は、直径5~10cmで高さ約14mの鉛直の落下チューブ110と、落下チューブ110の上端部の外側に配置した
- 20 電磁浮遊加熱装置112と、アフターヒータとしての赤外線ヒータ113と、芯材1の原料としての原料体1aを1個ずつ供給する原料供給装置111と、落下チューブ110の下端に連なる収容部114内に収容されたシリコンオイル槽115と、落下チューブ110内の空気を吸引する真空ポンプ116と、ガス供給装置117と、配管系及びバルブ類と、高速度カメラ118a~118cと、これらの機器を制御する制御
- 25 ユニット120等で構成されている。尚、工場の1階~5階のフロア103a~103eも図示してある。

原料供給装置111は、供給器121と、多数の顆粒状の原料体1aを収容し1個ずつ供給するパーツフィーダ122とを備え、パーツフィーダ122は、原料体1aを予熱する機能と抜気する機能とを有する。供給器121のケース123は、電磁開閉弁124を有する吸引管125で真空ポンプ116に接続され、受入器126は、電

磁開閉シャッター127 を有する通路128 でパーツフィーダ122 に接続され、受入器126 の出口通路129 には電磁開閉シャッター130 が設けられ、受入器126 には複数の微小孔を介してケース123 内の真空が導入される。製造装置101 の稼働中には、電磁開閉弁124 は開かれて供給器121 内は真空状態である。パーツフィーダ122 から原料体1 aを供給する場合、電磁開閉シャッター130 を閉じ、電磁開閉シャッター127 を開いて受入器126 内に原料体1 aを供給してから電磁開閉シャッター127 を閉じる。真空ポンプ116 に接続された吸引管133 ~135 には、電磁開閉弁136 ~138 が設けられている。必要に応じて、落下チューブ110 内に不活性ガスや酸化性ガスを流すことができるように、ガス供給装置117 と、ガス供給管139 と、分岐管139a, 139bと、ガス排出管141 と、電磁開閉弁140, 142 とが設けられている。但し、落下チューブ110 内を真空に維持する場合には、ガス供給装置117 は停止し、電磁開閉弁140, 142 は閉じられている。

電磁浮遊加熱装置112 は、上部コイルと、下部コイルと、高周波電流発生装置119 等で構成され、上部コイルで上向きの磁力線が発生し、下部コイルで下向きの磁力線が発生し、高周波数で変化する磁力線により原料体1 aに誘導電流が発生し、原料体1 aが上下のコイルの中間位置にあるとき、誘導電流に磁力線から作用する上向きの力と下向きの力とが均衡して原料体1 aが浮遊状態を保持し、誘導電流の発熱作用で原料体1 aが加熱される。そして、原料体1 aが原料融液1 bになると高周波電流が遮断され、原料融液1 bが自由落下を開始する。この自由落下により原料融液1 bは、 10^{-5} Gの微小重力状態において表面張力の作用で真球状になる。

赤外線ヒータ113 は、原料融液1 bの表面部のみを少し加熱する為のものであり、電磁浮遊加熱装置112 との間に所定距離以上離して落下チューブ110 の外側に環状に配置されている。この赤外線ヒータ113 は、赤外線放射セラミックスからなる円筒状のヒータ本体を有し、このヒータ本体へ供給する電流を制御することで、加熱能力を精密に制御することができる。原料融液1 bは、自転しながら落下してくるため、赤外線ヒータ113 により原料融液1 bの表面部のみが一様に加熱される。

次に、製造装置101 を用いて、金属級シリコンの原料体1 aを供給して真球状の芯材1 を製造する時の作用について説明する。最初の準備段階において電磁開

閉弁124 , 136 ~138 が開かれ、真空ポンプ116 が作動され、落下チューブ110 内は所定の真空状態にされる。受入器126 には1 個の原料体1 a が収容され、赤外線ヒータ113 には予め設定された電流が通電されている。次に、電磁浮遊加熱装置112 に通電され、電磁開閉シャッター130 が開かれて原料体1 a が落下し、

- 5 その原料体1 a は電磁浮遊加熱装置112 により所定の微小時間の間浮遊状態で加熱され、原料融液1 b になる。このときの原料融液1 b の温度分布は、図1 3 (a) に示すように、原料融液1 b の内部と表面部とがほぼ一样になる。

次に、電磁浮遊加熱装置112 への通電が遮断されると、原料融液1 b が落下チューブ110 の真空中を落下し始める。最初低速で落下するため、原料融液1 b が

- 10 赤外線ヒータ113 の上端のレベルまで落下する微小時間の間に放射冷却されて放熱する。このとき、原料融液1 b の表面部から放熱するため、原料融液1 b の内部よりも表面部の方が低温になる(図1 3 (b) の温度分布参照)。この落下開始後には、原料融液1 b は微小重力状態になるため、原料融液1 b の表面張力の作用で真球状になる。

- 15 次に、赤外線ヒータ113 の内部を落下中に、原料融液1 b の表面部のみが加熱され、原料融液1 b の温度分布は図1 3 (c) に示すように、原料融液1 b の内部よりも表面部の方が高温になる。次に、赤外線ヒータ113 の下方へ落下しながら、原料融液1 b は放射冷却により放熱し、原料融液1 b の表面張力の作用で真球状の芯材1 に凝固する。

- 20 赤外線ヒータ113 を通過後、放射冷却が進行して、凝固点 T_o 近くまで温度低下した状態における原料融液1 b の温度分布は、図1 3 (d) に実線又は2 点鎖線で示すようになる。その状態で凝固が開始するため、原料融液1 b の内部と表面の両方から凝固する。そのため、凝固中に体積膨張しても、芯材1 の表面部に突起部が形成されることがなく、芯材1 の内部歪みも非常に小さくなる。

- 25 その後、落下チューブ110 内のほぼ中段部のレベルで凝固が完了した芯材1 は、シリコンオイル槽115 内のシリコンオイル内へ落下し、そこに収容されて完全に冷却される。

以上のようにして、突起部の無い真球状の芯材1 を製造することができる。また、原料融液1 b の表面部が内部よりも先に凝固しないため、原料体1 a の表面に付着した気泡が芯材1 に混入しなくなる。原料融液1 b は微小重力状態下に凝

- 固して芯材 1 になるため、熱対流、浮力、沈降の影響を受けずに成分が均一に分布した芯材 1 となる。尚、原料体 1 a として、高品位の半導体材料を用いる場合には、その半導体の単結晶や多結晶からなる真球状の球状結晶を製造することができる。尚、前記実施形態の球状太陽電池セル S S の製造において、半導体薄膜
- 5 形成の為の処理の全部または一部を、前記球状結晶製造装置 1 0 1 や静電式浮遊手段を有する球状結晶装置により、処理対象物を浮遊させた状態で行うことが望ましい。更に、半導体薄膜結晶以降の p n 接合の形成、電極の形成、表面保護膜の形成等の処理の全部または一部を、前記球状結晶製造装置 1 0 1 や静電式浮遊手段を有する球状結晶装置により、処理対象物を浮遊させた状態で行うことが望
- 10 ましい。

実施形態 2 (図 1 4 参照)

次に、金属製の芯材を備えた球状太陽電池セルの製造方法と構造について説明する。図 1 4 は、球状の金属製芯材 2 1 の表面に薄膜のシリコン太陽電池セルを形成してなる球状太陽電池セル S S A の拡大断面を示すものである。

- 15 前記芯材 2 1 は、シリコンの熱膨張係数に近似した熱膨張係数を持つ鉄ニッケル合金 (Fe58, Ni42) で構成され、この真球状の芯材 2 1 は前記球状結晶製造装置 1 0 1 を用いて製作することができる。この芯材 2 1 の表面上に 100 nm 程度の厚さのアルミニウム被膜 2 2 を蒸着する。このアルミニウム被膜 2 2 の表面に、前駆膜としての約 200 nm の厚さのアモルファスシリコン膜 (a-Si 膜) を形成
- 20 する。この場合、プラズマ CVD 法によりモノシラン (SiH_4) を分解しつつ堆積させ、ノンドープのアモルファスシリコン膜を形成することができる。次に、これを集光ランプで 500 °C、1 時間程度加熱 (アニール処理) して、a-Si 膜中の水素を離脱させるとともに Al と Si の共晶反応によって結晶核を生成させる。

- 引き続いて、700 °C で 5 分間程度の加熱を施し、アルミニウムがドープされた
- 25 P^- 多結晶シリコン層 2 3 を成長させる。さらに、その P^- 多結晶シリコン層 2 3 の表面にプラズマ CVD 法により厚さ 3 ~ 4 μm のノンドープのアモルファスシリコン (a-Si) を堆積し、600 °C 前後でアニール処理し、下地の P^+ 多結晶シリコン層 2 3 をシード (種) にして多結晶シリコン層 2 4 を形成する。

次に、この多結晶シリコン層 2 4 の表面に、ホスフィン (PH_3) を添加したモノシラン (SiH_4) をプラズマ CVD 法によって分解しつつ、厚さ約 100 nm の a-S

i を堆積させ、600 °C前後でアニールして n^+ 多結晶シリコン層 2 5 を形成し、光起電力発生のための $n i p$ 接合を形成する。

次に、その球状体の表面に、厚さ $0.2 \mu m$ の SiO_2 膜からなるパッシベーション膜 2 6 を形成し、その表面に厚さ $1 \sim 2 \mu m$ の TiO_2 膜からなる表面保護膜 2 7 を形成する。次に、アルミニウム層 2 2 および n^+ 多結晶シリコン層 2 5 に接触する電極を設けるため、芯材 2 1 の中心を挟んだ対称な 2 つの位置で、アルミニウム層 2 2 と n^+ 多結晶シリコン層 2 5 の表面に達する円形の開口を形成し、正電極 2 8 a と負電極 2 8 b を図示のように蒸着により形成する。尚、開口によって表面に露出した $n i p$ 接合の部分は低融点ガラスを焼き付ける等で形成した接合保護膜 2 9 で被覆する。

この球状太陽電池セル S S A は、前記の球状太陽電池セル S S と比較して、芯材 2 1 が金属であるので安価で加工が容易であり、電気伝導性と熱伝導性に優れ、発電部に流れる電流に対する抵抗損が少なく冷却効果も高くなる。さらに芯材 2 1 が磁性体であるので、外部から磁力をかけて浮遊させたり、固定したり、移動させたりすることができるので、取扱いの面で有利である。また、従来のバルク形セルよりも製造に要する原材料やエネルギーコストを少なくできるので製造コスト的に有利である。なお、上記アルミニウム被膜を省き上記発電層を他の半導体材料たとえば $CdTe$ や $CuInSe_2$ 等の公知の太陽電池で利用されている半導体材料を用いて構成しても良い。

20 実施形態 3 (図 1 5 参照)

次に、絶縁材料製の芯材を備えた球状太陽電池セルの製造方法と構造について説明する。球状太陽電池セルや他の球状半導体デバイスの芯材を絶縁材料で構成すれば、球状化による種々の特徴を有するうえ、絶縁材料からなる球状の芯材の表面上に互いに電氣的に分離された、太陽電池セルや他の種々のデバイス（例えば、光触媒デバイス、受光デバイス、発光デバイス、トランジスタ、集積回路等）を単独又は複数個球面上に設けた球状半導体デバイスに構成することが可能になる。これらデバイスは必要に応じて球面上で接続して利用することもできる。上記実施形態の球状太陽電池セル S S, S S A も含めて、このような球状半導体デバイスは他の同様な球状半導体デバイスや従来のデバイスあるいは配線基板との間で従来のボール・バンプ方式による接続方法と同様に接続することができる

。図15は、シリコンの熱膨張係数と近似した熱膨張係数を持つ石英ガラス（絶縁材料）からなる真球状の芯材31を備え、表面に薄膜シリコン太陽電池セルを全面に設けた球状太陽電池セルSSBを示す。最初に、石英ガラス製の真球状の芯材31は、例えばレンズと同様に研磨加工法により製作し、その芯材31の表面に、球状太陽電池セルSSの場合と同様に高低差が1 μ m程度の凹凸をサンドブラストなどにより形成する。次に、その球状体の表面に、厚さ0.3 μ mのシリコン窒化膜32（ Si_3N_4 膜）と、厚さ0.2 μ mのシリコン酸化膜33（ SiO_2 膜）を順々に形成し、次にその球状体の表面に厚さ0.3 μ mのクロム被膜と厚さ100nmのアルミニウム被膜からなる二重構造の導電膜34を蒸着する。シリコン窒化膜32は、芯材31からの不純物の拡散を阻止し、シリコン酸化膜33は導電膜34の下地をなすものである。

実施形態2と同様に、導電膜34の表面に、CVD法でモノシラン（ SiH_4 ）を分解しつつ堆積させることにより、前駆膜として厚さ約20nmのアモルファスシリコン薄膜を形成し、このアモルファスシリコン薄膜を集光ランプで約600 $^{\circ}\text{C}$ に加熱アニールして、 P^- 形多結晶シリコン膜に変換する。さらに、この P^- 多結晶シリコン膜上にプラズマCVD法によりノンドープのアモルファスシリコン（a-Si）を厚さ3 \sim 4 μ mに堆積し、下地の P^- 多結晶シリコン膜をシード（種）にして約600 $^{\circ}\text{C}$ のアニール処理によりp型多結晶シリコン層36を成長させる。

次に、p型多結晶シリコン層36の表面にホスフィン（ PH_3 ）を添加したモノシラン（ SiH_4 ）をプラズマCVD法によって分解しつつ厚さ約100nmのa-Siを堆積させ、600 $^{\circ}\text{C}$ 前後でアニールして n^+ 多結晶シリコン膜37を形成し、光起電力を発生する $\text{p}^+ \text{pn}^+$ 接合を形成する。以下、実施形態2と同様にして、実施形態2と同様のパッシベーション膜38、表面保護膜39、正電極40a、負電極40b、接合保護膜41を夫々形成し、球状薄膜シリコン太陽電池セルを含む球状太陽電池セルSSBを製作する。

以上、球状太陽電池セルSS、SSA、SSBに本発明を適用した実施形態について述べたが、本発明は、球状半導体受光デバイスとしての球状フォトダイオード、球状フォトトランジスタ、球状発光ダイオードなどの球状半導体デバイスにも適用出来る。その場合、前記発電層が受光層、発光層となり、それぞれに適した公知の材料と公知の方法でもって製作することが出来る。

実施形態 4 (図 16 参照)

次に、金属級シリコンの芯材を用い M I S 構造を組み込んだ球状光触媒素子の構造について説明する。図 16 の球状光触媒素子 200 は、金属級シリコンからなる直径約 1.5 mm の真球状の芯材 201、その表面のシリコン窒化膜 202 (厚さ 0.25 ~ 0.35 μ m)、その表面のシリコン酸化膜 203 (厚さ 0.3 ~ 0.4 μ m)、その表面の n 型シリコン膜 204 (厚さ 5 ~ 10 μ m)、酸化シリコン被膜 205 (厚さ 1.5 ~ 3.0 nm)、Pt 又は Cr の被膜 (厚さ 5 ~ 8 nm) からなる陽極被膜 206、Ti 又は Ni の負電極 207 等を有し、M I S 構造が形成されている。なお、膜 202, 203 には、n 型シリコン膜 204 の結晶化の際に芯材 201 の一部を結晶のシードとして利用する為に、複数の小開口 201K が形成されている。

この M I S 構造においては、酸化シリコン被膜 205 の内側の部分に p n 接合とよく似た状態にエネルギーバンドの屈曲が起き、表面近くにエネルギーバンド屈曲層 208 を含む光起電力発生部 209 が形成されている。この多数の球状光触媒素子 200 を、電解液中に配置して電解液の電気分解に供することができる。芯材 201 としては、金属級シリコンに代えて、絶縁材料、金属材料の何れかを適用してもよい。

実施形態 5 (図 17 参照)

次に、金属級シリコンの芯材を用いショットキー障壁を組み込んだ球状光触媒素子の構造について説明する。図 17 の球状光触媒素子 210 は、金属級シリコンからなる直径約 1.5 mm の真球状の芯材 211、その表面のシリコン窒化膜 212 (厚さ約 0.25 ~ 0.35 μ m)、その表面のシリコン酸化膜 213 (厚さ約 0.3 ~ 0.4 μ m)、その表面の n 型シリコン膜 214、酸化シリコンからなる 0.3 ~ 0.7 μ m の厚さの絶縁被膜 215 (表面保護膜)、Pt 又は Cr の 8 ~ 10 nm の厚さの陽極被膜 216、Ti 又は Ni からなる負電極 217 等を有し、ショットキー障壁が形成されている。なお、膜 212, 213 には、n 型シリコン膜 214 の結晶化の際に芯材 211 の一部を結晶のシードとして利用する為に、複数の小開口 211K が形成されている。このショットキー障壁においては、陽極被膜 216 の内側の部分に p n 接合とよく似た状態にエネルギーバンドの屈曲が起き、n 型シリコン膜 214 の表面近くにエネルギーバンド屈曲層 218 を含む光起電力発生部 219 が形成されている。この多数の球状光触媒素子 210 を、電解液中に配置して電解液の電気分解に供するこ

とができる。芯材241 としては、金属級シリコンに代えて、絶縁材料、金属材料の何れかを適用してもよい。

実施形態6（図18、図19参照）

次に、サファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）の芯材を用いた球状発光素子の構造について
5 説明する。図18に示す球状発光素子220 は、窒化ガリウム青色発光ダイオードを拡大図示したものを示す。

真球状の単結晶のサファイアからなる直径1.5 mmの芯材221 を準備し、この芯材221 の表面に公知の有機金属化学気相成長法（MOCVD法）により順番に GaNバッファ層222（厚さ約30 nm）、n型GaN層223（厚さ約3000 nm
10）、 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 活性層224（厚さ約3 nm）、p型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層225（厚さ約400 nm）、p型GaN層226（厚さ約500 nm）を成長させる。この成長に
当り、真球状の芯材221 を静電浮遊加熱装置により浮遊しながら所定のガス雰囲気
中で各層の成膜を連続的に行うことが、均一な成膜を得る上で望ましい。尚、
この構造は、単量子井戸構造でピーク波長470 nmの青色の可視光を発光するよ
15 うに設定されたものであり、各層の組成、膜厚、膜構成は、目的に応じて設定され
ることは言うまでもない。

次に、表面に Si_3N_4 被膜等でマスクしながら塩素ガス・プラズマによる反応性
イオンエッチングでn型GaN層223 の表面が露出するまでエッチングして直径
600 μm 程度の窓227 を開ける。この窓227 の中心部にNi/Auの蒸着膜から
20 なる直径200 μm の陰極228 を設ける。 Si_3N_4 被膜等のマスクを除いて、陰極22
8 と反対側の表面にp型GaN層226 の表面に接触する直径200 μm の陽極229
をTi/Auの蒸着膜で形成する。

この球状青色発光ダイオード220 は、例えば図19に示すように、ガラスチューブ230 内に収容して陽極リード231 から陰極リード232 に外部から電圧を印加
25 し順電流を流せば、ピーク発光は波長470 nmの青色光 λ を全方向に発光する。
芯材221 を構成するサファイアは透明であるため、図19に示すように反対側から
出た光 λ をも外部に放射するため、従来の平面形の発光ダイオードのように
片側に限定されず、両面発光となって性能が格段に向上し、内部発光の外部取り
出し効率は倍加する。

なお、芯材221 を含む球の両表面間距離が、発光波長に対して光の共振器とな

- るように設定すれば、球状の青色レーザダイオードとして作動するように構成することもできる。青色発光ダイオード220のセルが球状であるため、図19に示すように、リードピンで挟み込み接触する組立て方が可能で、細径のワイヤによる接続が不要となり、多数のセル同士を直接接続してアレイとすることも容易であることは、上述の球状太陽電池の場合と同様である。

実施形態7 (図20参照)

- 次に、球状半導体デバイス素材の実施形態について説明する。図20に示す球状半導体デバイス素材240は、真球状の芯材241と、その表面に形成したシリコン窒化膜242 (厚さ $0.25 \sim 0.35 \mu\text{m}$)と、その表面に形成したシリコン酸化膜243 (厚さ $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$)と、その表面に形成した半導体薄膜層244 (厚さ約 $10 \mu\text{m}$)とを備えている。前記芯材241は、半導体 (例えば、金属級シリコン等)、絶縁材料 (サファイア、石英、またはセラミック)、金属材料 (Fe-Ni合金、MoまたはW等)のうちの何れかの材料で構成される。前記半導体薄膜層244はシリコン単結晶、シリコン多結晶、SiGeやInPやその他の化合物半導体等の半導体で構成されるが、1層の半導体膜でもよく複数層の半導体膜でもよい。前記半導体薄膜層244を再結晶化する際にはシリコン酸化膜243を結晶のシードとして利用することができる。尚、前記膜242、243には図11に示すのと同様の凹凸を形成してもよく、凹凸を省力してもよい。

実施形態8 (図21参照)

- 次に、球状半導体デバイス素材の実施形態について説明する。図21に示す球状半導体デバイス素材250は、真球状の芯材251と、その表面に形成されたシリコン酸化膜252 (厚さ $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$)と、その表面に形成されたシリコン窒化膜253 (厚さ $0.25 \sim 0.35 \mu\text{m}$)と、その表面に形成された半導体薄膜層254 (厚さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$)とを備えている。前記膜252、253には複数の小開口255が形成されている。前記芯材251は、シリコン等の単結晶半導体またはサファイアやマグネシア・スピネル等の単結晶絶縁材料で構成される。前記半導体薄膜層254はシリコン単結晶、シリコン多結晶、SiGeやInPやその他の化合物半導体等の半導体で構成されるが、1層の半導体膜でもよく複数層の半導体膜でもよい。前記半導体薄膜層254を再結晶化する際には、複数の小開口255を介して芯材251の一部をシードとして再結晶化させることができる。

前記実施形態 7, 8 の球状半導体デバイス素材240, 250 は、種々の球状受光素子、種々の球状発光素子、種々の球状トランジスタ、種々の球状ダイオード、種々の S O I 構造の球状集積回路を製造する為の素材として適用される。

請 求 の 範 囲

1. 球状の芯材と、この芯材の表面上又はその外側近傍部にはぼ球面状に形成された半導体薄膜層と、この半導体薄膜層に形成された少なくとも1つのp n接合
5 と、このp n接合の両極に接続された1対の電極とを備えたことを特徴とする球状半導体デバイス。
2. 前記芯材が、シリコン等の半導体材料で構成されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の球状半導体デバイス。
3. 前記芯材が、前記半導体薄膜層の熱膨張係数と近似した熱膨張係数を持つ金
10 属材料で構成されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の球状半導体デバイス。
4. 前記芯材が、前記半導体薄膜層の熱膨張係数と近似した熱膨張係数を持つ絶縁材料で構成されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の球状半導体デバイス。
- 15 5. 前記p n接合は入射する外来光を吸収して光起電力を発生する光電変換機能を有し、太陽電池セル又は受光素子としての半導体デバイスであることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載の球状半導体デバイス。
6. 前記p n接合は、外部から1対の電極を介して供給される電流を光に変換して外部へ放射する電光変換機能を有し、発光素子としての半導体デバイスであることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載の球状半導体デバイス。
20
7. 前記1対の電極の表面を除いて、最も外側の外表面に透明な絶縁膜が形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項に記載の球状半導体デバイス。
8. 前記透明な絶縁膜が外来光の反射を防止する反射防止膜を兼ねていることを
25 特徴とする請求の範囲第7項に記載の球状半導体デバイス。
9. 前記半導体薄膜層よりも内側において芯材の表面上又はその外側近傍部に位置する微小な凹凸のある反射面であって、前記半導体薄膜層を透過した透過光または半導体薄膜層で発生した放射光を反射する反射面を形成したことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載の球状半導体デバイス。
10. 前記光起電力を発生する半導体薄膜層の内面と外面の少なくとも一方にキ

キャリアを閉じ込めるパッシベーション膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第5項に記載の球状半導体デバイス。

1 1. 前記透明な絶縁膜が光触媒機能のある酸化チタンの膜であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の球状半導体デバイス。

5 1 2. 前記芯材が半導体薄膜層を構成する半導体よりも低品位の同種の半導体で構成されたことを特徴とする請求の範囲第5項に記載の球状半導体デバイス。

1 3. 前記半導体薄膜層がシリコン半導体からなることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の球状半導体デバイス。

10 1 4. 前記芯材が金属級シリコンからなることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の球状半導体デバイス。

1 5. 前記1対の電極の一方の表面を少なくとも覆うとともに最も外側の外表面に露出した光触媒機能のある被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第5項に記載の球状半導体デバイス。

1 6. 球状の半導体デバイスを製造する方法において、

15 半導体材料、絶縁材料、金属材料のうちの何れか1つの材料からなる芯材素材を用いて球状の芯材を作る第1工程と、

前記芯材の表面上又はその外側近傍部にほぼ球面状の半導体薄膜層を形成する第2工程と、

前記半導体薄膜層に少なくとも1つのpn接合を形成する第3工程と、

20 前記pn接合の両極に接続された1対の電極を形成する第4工程と、
を備えたことを特徴とする球状半導体デバイスの製造方法。

1 7. 前記第1工程において、芯材素材を浮遊手段により浮遊させた状態で加熱溶解し、その融液を落下チューブ内を落下させながら凝固させて球状の芯材を作
25 することを特徴とする請求の範囲第16項に記載の球状半導体デバイスの製造方法。

1 8. 第2工程の後且つ第3工程の前に、前記芯材と半導体薄膜層とを含む小球体を、電磁浮遊加熱手段により加熱溶解し、その融液を落下チューブ内を落下させながら凝固させる再加熱落下工程を備えたことを特徴とする請求の範囲第16項に記載の球状半導体デバイスの製造方法。

1 9. 第1工程において半導体材料製の芯材素材を用い、再加熱落下工程におい

て芯材を結晶成長のシードとして半導体薄膜層を結晶化することを特徴とする請求の範囲第18項に記載の球状半導体デバイスの製造方法。

20. 第2工程の後且つ第3工程の前に、半導体薄膜層の表面に無機耐熱絶縁被膜を形成する被膜形成工程と、次に前記芯材と半導体薄膜層とを含む小球体を、
- 5 電磁浮遊加熱手段により加熱熔融し、その融液を落下チューブ内を落下させながら凝固させる再加熱落下工程を備えたことを特徴とする請求の範囲第16項に記載の球状半導体デバイスの製造方法。

21. 第3工程の後且つ第4工程の前に、球状半導体デバイスの最も外側の外表面に位置するように酸化チタンの絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程を備えたこと
- 10 を特徴とする請求の範囲第16項～第20項の何れか1項に記載の球状半導体デバイスの製造方法。

22. 前記第2工程における半導体薄膜の形成のための処理の少なくとも一部を、電磁式又は静電式浮遊手段により芯材を含む処理対象物を浮遊させた状態で行うことを特徴とする請求の範囲第16項～第20項の何れか1項に記載の球状半
- 15 導体デバイスの製造方法。

23. 前記半導体薄膜形成以降のpn接合形成、電極形成、表面保護膜形成等の処理の全部又は一部を、電磁式又は静電式浮遊手段により処理対象物を浮遊させた状態で行うことを特徴とする請求の範囲第16項～第20項の何れか1項に記載の球状半導体デバイスの製造方法。
- 20 24. 球状の芯材と、この芯材の表面上又はその外側近傍部にほぼ球面状に形成された半導体薄膜層とを備えたことを特徴とする球状半導体デバイス素材。

25. 前記芯材が、半導体薄膜層を構成する半導体と異なる特性の半導体材料からなることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の球状半導体デバイス素材。

26. 前記芯材が透明な絶縁材料からなることを特徴とする請求の範囲第24項
- 25 に記載の球状半導体デバイス素材。

27. 前記芯材が金属材料からなることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の球状半導体デバイス素材。

1/11

図 1

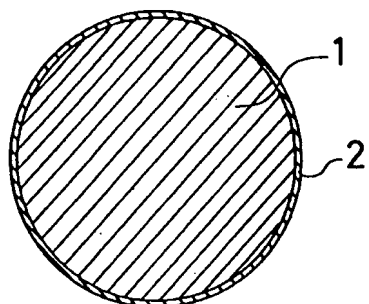


図 2

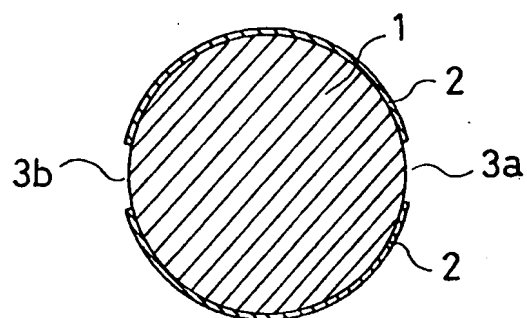
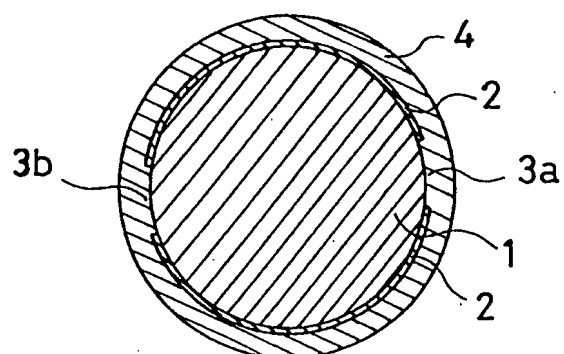


図 3



2/11

図 4

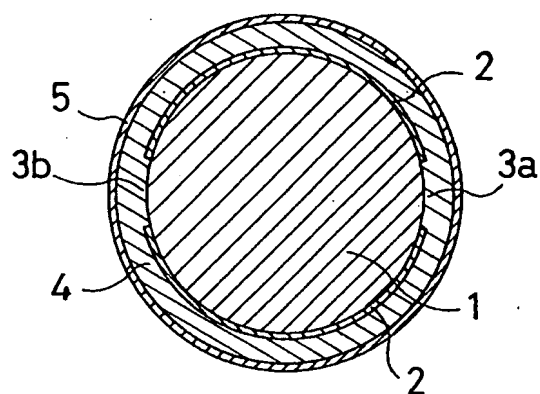
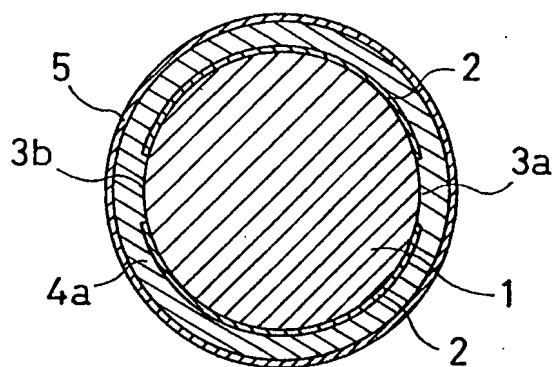


図 5



3/11

図 6

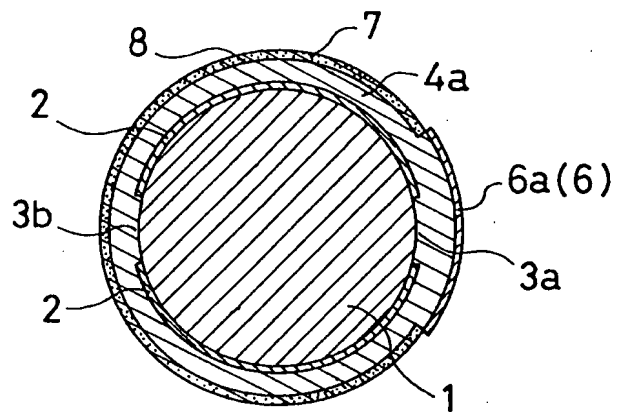
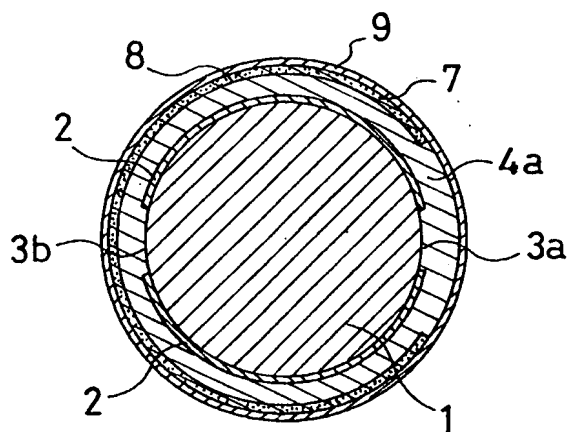


図 7



4/11

図 8

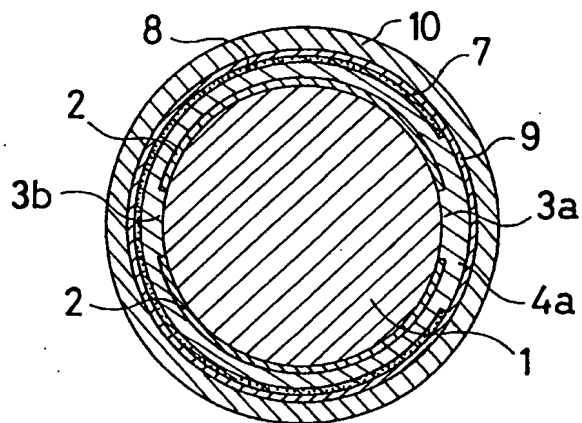


図 9

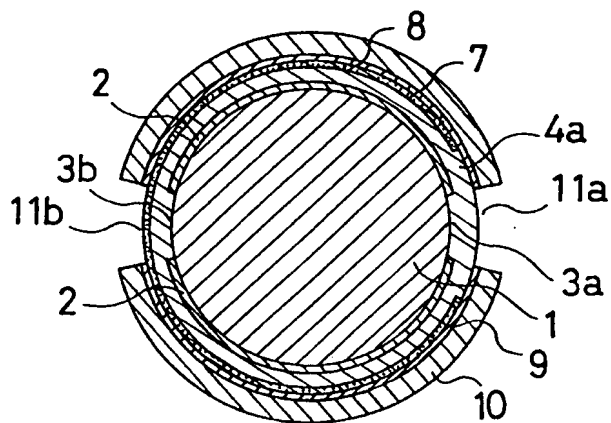


図 10

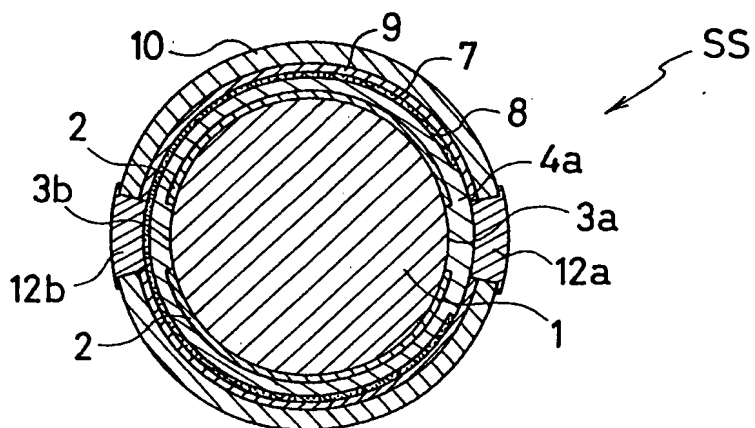


图 1 1

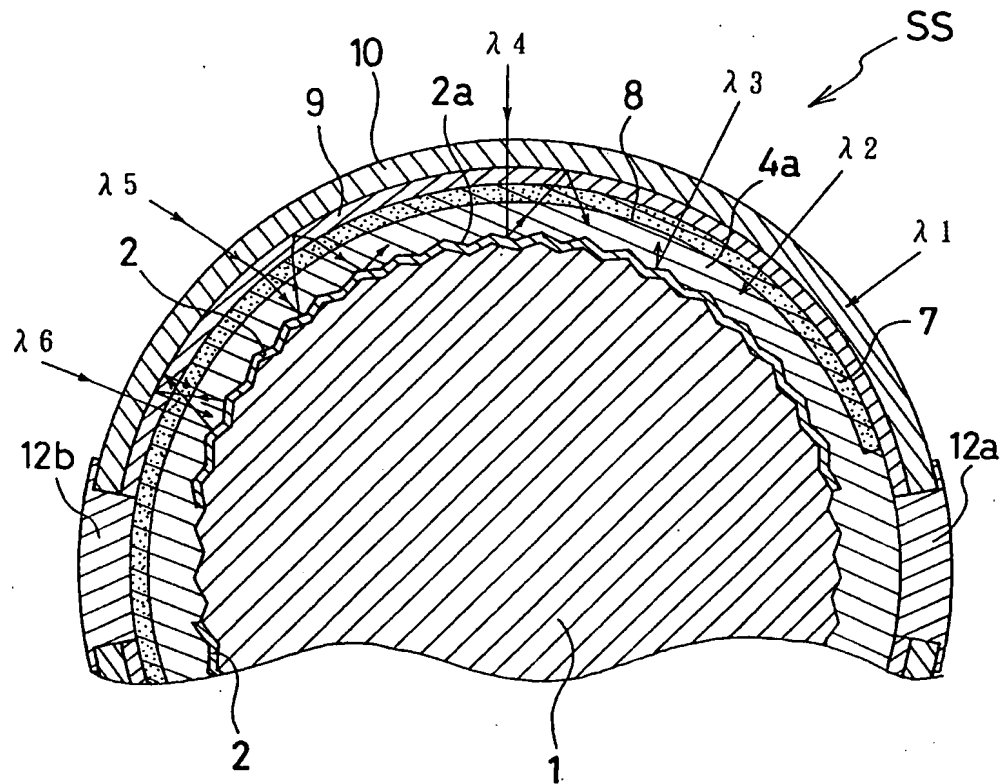


FIG. 12

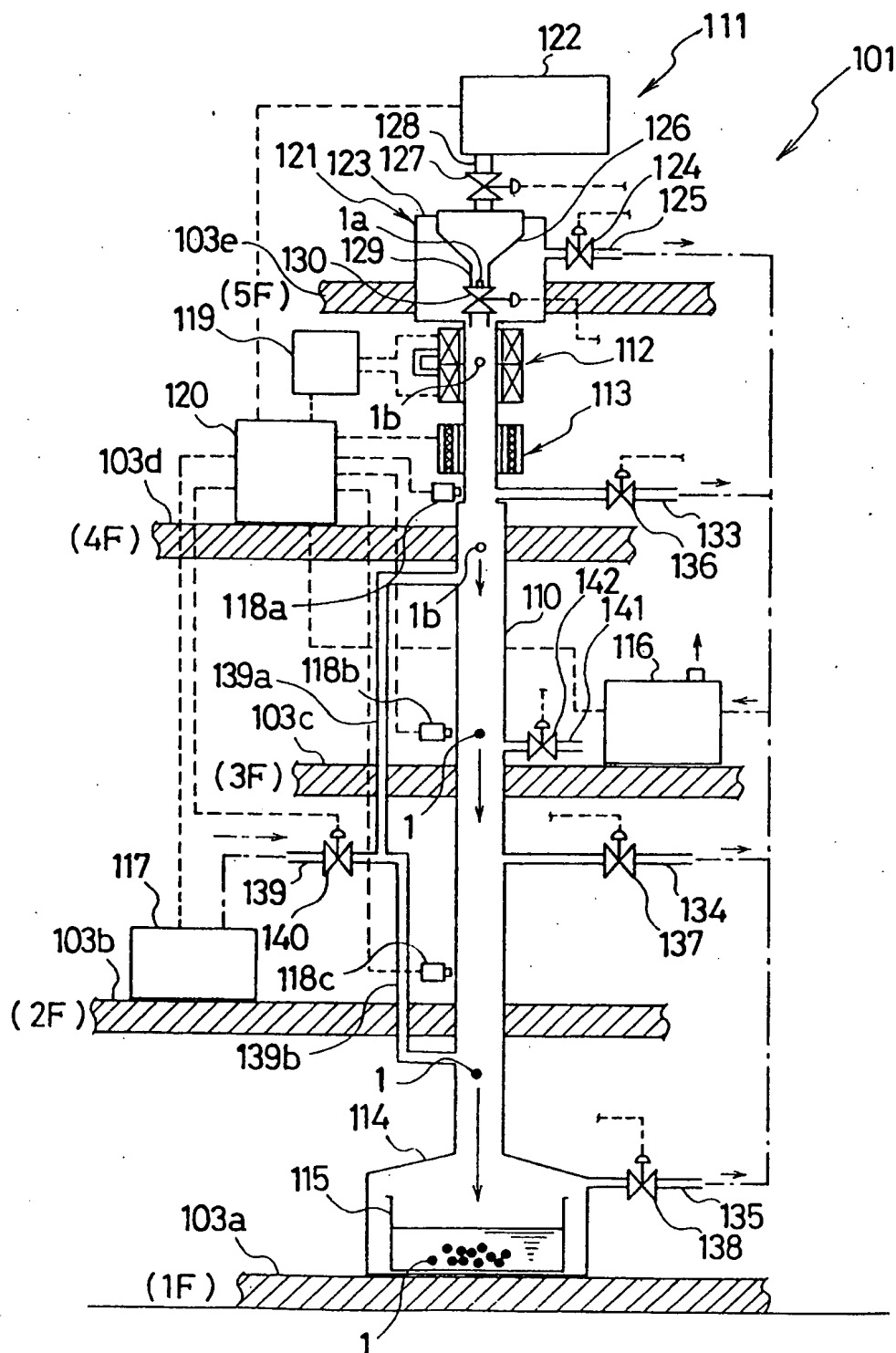


図13

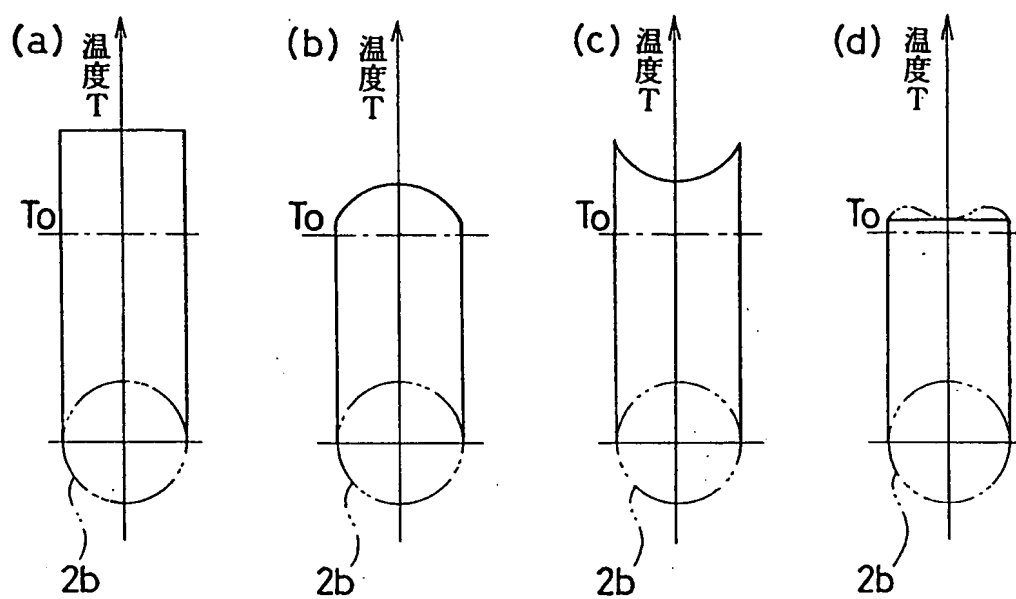


図 14

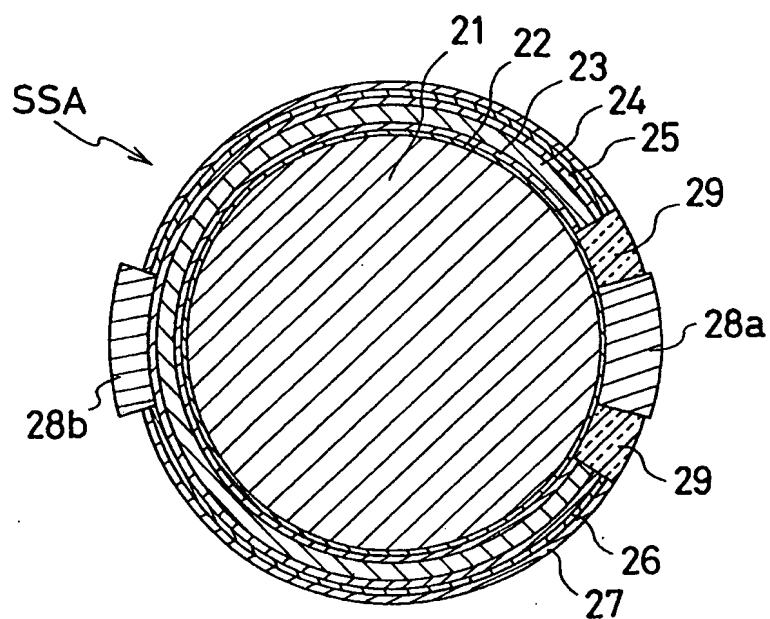


図 15

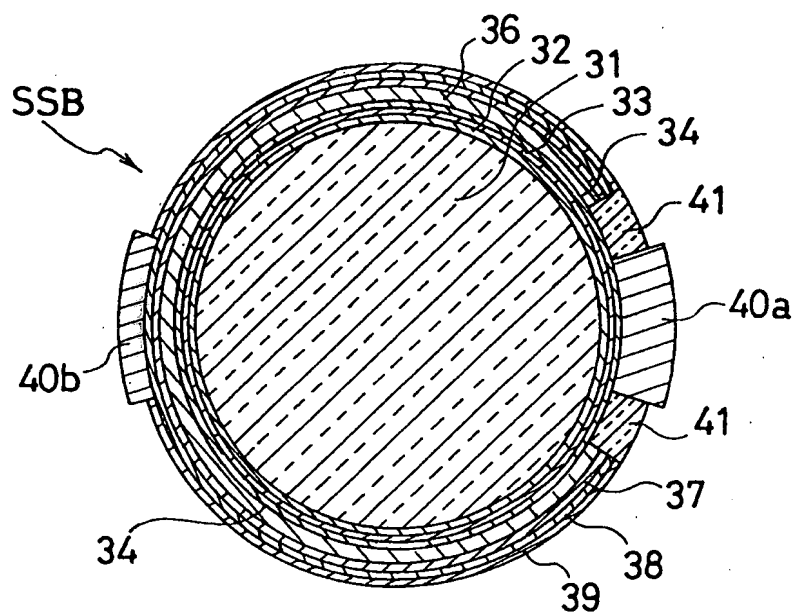


図 16

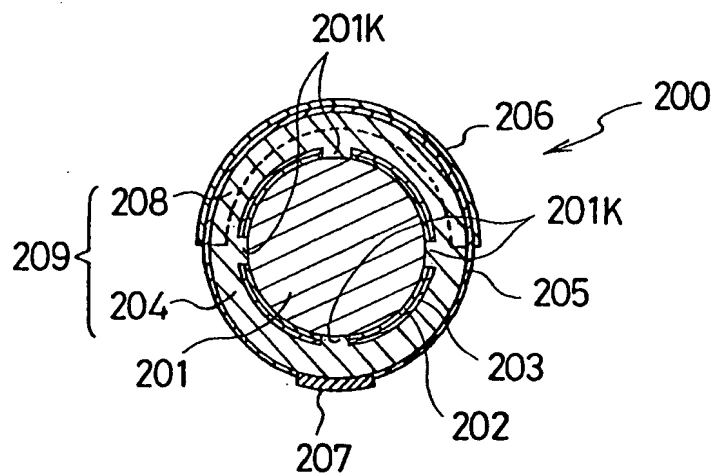
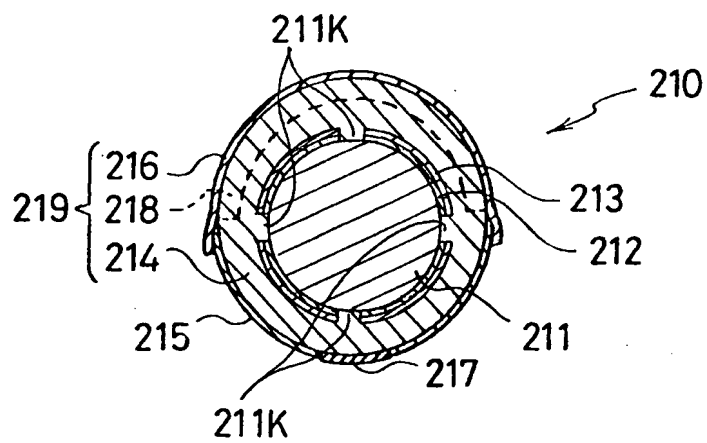


図 17



10/11

図 18

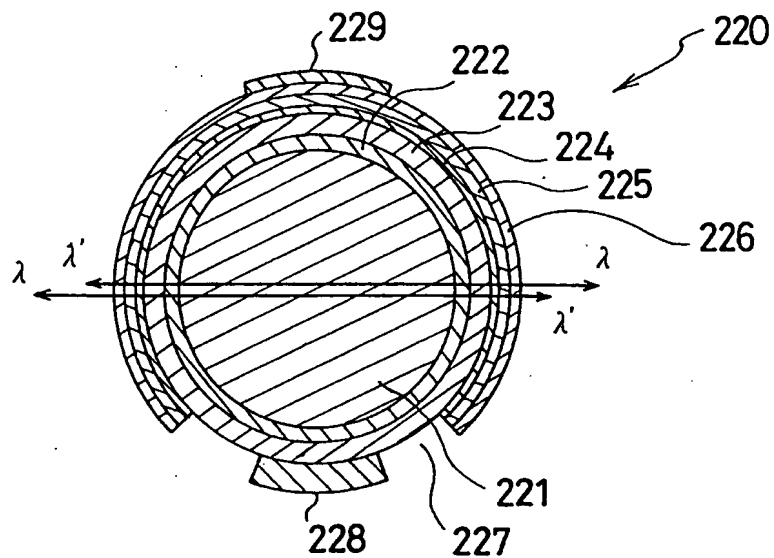


図 19

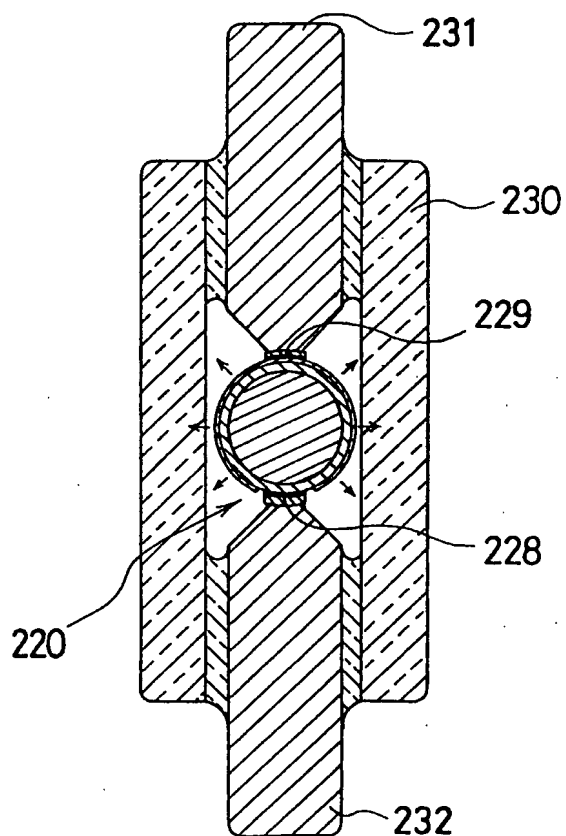


図 20

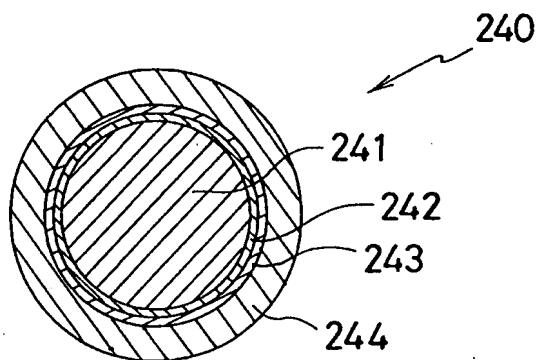
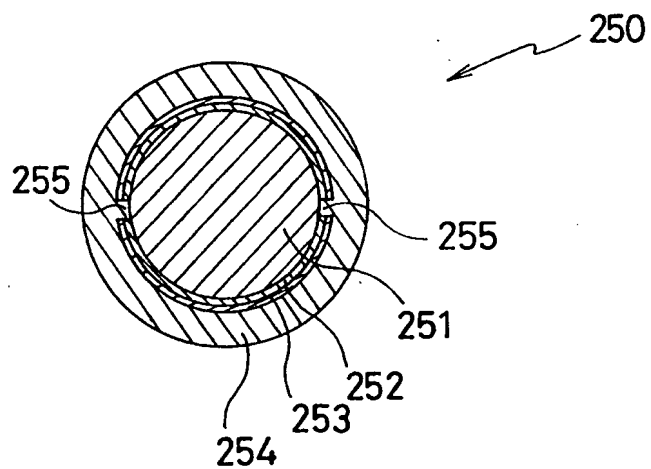


図 21



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02993

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ H01L31/10, H01L33/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|---|---|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ H01L31/10, H01L33/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | Microfilm of the specification and drawings annexed to the written application of Japanese Utility Model Application No. 68292/1989 | 1, 5, 10, 13, 16, 24, 26 |
| Y | (Laid-open No. 8455/1991) (Sanyo Electric Co., Ltd.), January 28, 1991 (28. 01. 91), Pages 3 to 4; Fig. 1 (Family: none) | 2-4, 6-9, 11, 12, 14, 15, 25, 27 |
| Y | JP, 8-125210, A (Joyu Nakata), May 17, 1996 (17. 05. 96), Par. Nos. 22 to 25; Fig. 1(b) (Family: none) | 2, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 25 |
| Y | JP, 61-220482, A (Mita Industrial Co., Ltd.), September 30, 1986 (30. 09. 86), Page 2, upper right column, line 11 to lower right column, line 9; Figs. 1, 2 (Family: none) | 3, 4, 9, 14, 27 |
| Y | JP, 4-207087, A (Hitachi, Ltd.), July 29, 1992 (29. 07. 92), Page 5, lower left column to page 6, upper right column (Family: none) | 6 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search November 18, 1997 (18. 11. 97) | | Date of mailing of the international search report November 26, 1997 (26. 11. 97) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. | | Authorized officer Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02993

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP, 62-30373, A (Tektronix Inc.), February 9, 1987 (09. 02. 87), Page 2, lower left column, lines 11 to 14 (Family: none) | 3, 4 |
| Y | JP, 59-121886, A (Western Electric Co., Inc.), July 14, 1984 (14. 07. 84), Page 3, lower left column, lines 16 to 20; Fig. 1 (Family: none) | 3, 4 |
| Y | JP, 3-227577, A (Mitsubishi Electric Corp.), October 8, 1991 (08. 10. 91), Figs. 1, 2 (Family: none) | 9 |
| Y | JP, 63-200577, A (NEC Corp.), August 18, 1988 (18. 08. 88), Fig. 1(a) (Family: none) | 9 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

| | | |
|--|--|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| H01L31/10、H01L33/00 | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| H01L31/10、H01L33/00 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1997年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | 日本国実用新案登録出願平成1年68292号 (日本国実用新案登録出願公開平3-8455号) の願書に添付された明細書及び図面のマイクロフィルム (三洋電機株式会社), 28.1月.1991(28.01.91), 明細書p3-4, 第1図 (ファミリーなし) | 1, 5, 10, 13, 16, 24, 26 |
| Y | | 2-4, 6-9, 11, 12, 14, 15, 25, 27 |
| Y | J P, 8-125210, A (中田仗祐), 17.5月.1996(17.05.96), 第22-25段落, 図1(b) (ファミリーなし) | 2, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 25 |
| Y | J P, 61-220482, A (三田工業株式会社), 30.9月.1986(30.09.86), p2右上欄第11行-右下欄第9行, 第1, 2図 (ファミリーなし) | 3, 4, 9, 14, 27 |
| Y | J P, 4-207087, A (株式会社日立製作所), 29.7月.1992(29.07.92), p5左下欄-p6右上欄 (ファミリーなし) | 6 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 18.11.97 | | 国際調査報告の発送日 26.11.97 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 小原 博生 (印) 2K 8102 電話番号 03-3581-1101 内線3255 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P, 62-30373, A (テクトロニクス・インコーポレイテッド), 9.2月.1987(09.02.87), p2 左下欄第11-14行 (ファミリーなし) | 3, 4 |
| Y | J P, 59-121886, A (カエスター・エレクトリカル・カンパニー, インコーポレイテッド), 14.7月.19 84(14.07.84), p3左下欄第16-20行, 図1 (ファミリーなし) | 3, 4 |
| Y | J P, 3-227577, A (三菱電機株式会社), 8.10月.1991(08.10.91), 第1、 2図 (ファミリーなし) | 9 |
| Y | J P, 63-200577, A (日本電気株式会社), 18.8月.1988(18.08.88), 第1 図(a) (ファミリーなし) | 9 |